Dianildithiobiuret und seine Derivate.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen Fakultät

der

Albert-Ludwigs-Universität

zu

Freiburg im Breisgau

von

Margret Sturm

aus

Hamburg.

ACAD. LUD. BAT. BERL.

Freiburg i. B.
Speyer & Kaerner, Universitätsbuchhandlung.
1911.

Dekan:
Geheimrat Prof. Dr. Himstedt.

Referent:
Prof. Dr. Gattermann.

Druck von A. Bonz' Erben, Stuttgart.

Meinen lieben Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545315_0093

Fromm hat gezeigt, daß alle Disulfide, in denen die an Schwefel gebundenen Kohlenstoffatome doppelte Bindungen tragen, durch Alkalien oder Amine unter Abspaltung von Schwefel zerfallen.

Eine besondere Rolle unter ihnen spielen die Thiurete, die den Rest eines sekundären Amins enthalten, denn bei ihnen tritt nicht nur der bekannte Zerfall unter Abspaltung von Schwefel ein, sondern es wird zugleich der sekundäre Aminrest durch das primäre Amin verdrängt.

Mit solchen Disulfiden, die den Rest eines sekundären Amins enthalten, hat sich Baumhauer[1] beschäftigt, und zwar hat er die Produkte, die bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Thiuret des Monomethylanilins entstehen, eingehend untersucht. Er erhielt dabei zwei Stoffe, von denen die Konstitution des einen vom Schmelzpunkt 234° klar erwiesen ist, während die Hypothese, die Baumhauer von der Konstitution des zweiten Produktes vom Schmelzpunkt 178° aufstellte, noch weiterer Beweise bedarf.

In vorliegender Arbeit, die auf Veranlassung von Herrn Professor Fromm unternommen wurde, soll eine Reihe weiterer Untersuchungen über die Eigenschaften der erwähnten beiden Verbindungen beschrieben werden.

Die Darstellungsmethode der beiden Stoffe war die gleiche, wie Baumhauer sie in seiner Arbeit angibt.

---

[1] A. 361, 319.

Salzsaures Methylphenylthiuret wurde in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin etwa 2 Stunden lang unter Rückflußkühlung erhitzt. Nach dem Erkalten scheidet sich daraus der Stoff vom Schmelzpunkt 178° aus.

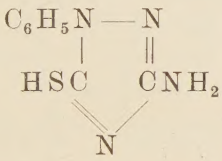
Abweichend von den Angaben Baumhauers wurde er, um ihn von anhaftendem elementaren Schwefel zu befreien, mit einer frisch bereiteten Schwefelammonlösung einige Zeit lang geschüttelt, abfiltriert und ausgewaschen.

Nicht aus verdünntem sondern 95%igem Alkohol umkristallisiert, bildet er die von Baumhauer beschriebenen schwach gelb gefärbten Nadeln. Von diesem Stoff soll später die Rede sein.

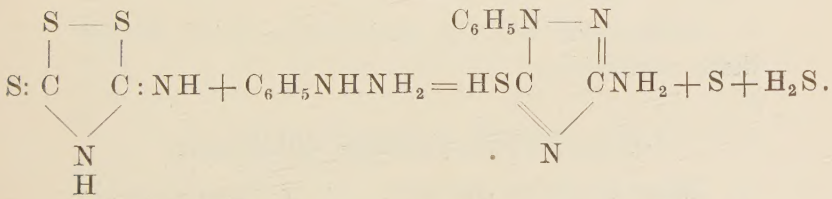
Die Verbindung von Schmelzpunkt 234°.

Das zweite Reaktionsprodukt gewinnt man aus der Mutterlauge, aus der man mit Wasserdampf Phenylhydrazin und flüchtige Verunreinigungen abdestilliert. Von zurückbleibenden ungelösten Harzen wird heiß abfiltriert. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich gelblichweiße Nadeln ab, die bei 234° schmelzen und sich aus Wasser oder Alkohol umkristallisieren lassen.

Baumhauer nahm für die neue Verbindung folgende Konstitution an,

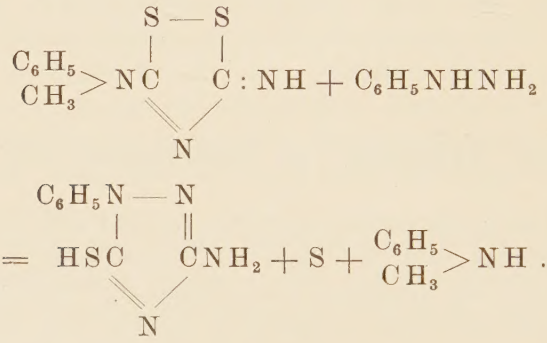


da er erkannte, daß dieser Stoff seiner Zusammensetzung, seinem Schmelzpunkt und seinen Derivaten nach mit einem von Schneider[1] dargestellten Produkt identisch ist, das dieser analog aus Phenylhydrazin und Persulfocyansäure nach folgender Gleichung erhalten hat:

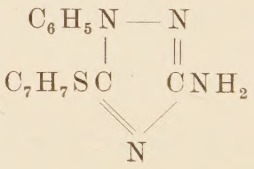


[1] A. 348, 144.

Ein ganz analoger Vorgang findet bei der Baumhauerschen Reaktion statt:



Das Vorhandensein einer Sulfhydrylgruppe in diesem 1-Phenyl-3-amido-5-thiotriazol läßt sich leicht, wie Schneider und Baumhauer schon gezeigt haben, durch Einwirkung von Benzylchlorid und Alkali nachweisen. Es entsteht das 1-Phenyl-3-amido-5-thiobenzyltriazol, das bei 116° schmilzt.



0,1377 g: 25,0 ccm N (745 mm, 19°).

Berechnet $C_{15}H_{14}N_4S$:	Gefunden:
19,86% N.	20,3% N.

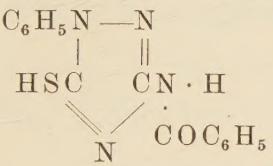
Ebenso läßt sich eine Amidogruppe durch Benzoylieren nachweisen.

1-Phenyl-3-benzoylamido-5-thiotriazol.

Beim längeren Schütteln von 1-Phenyl-3-amido-5-thiotriazol mit Benzoylchlorid und Kalilauge entsteht

ein weißer Stoff, welcher nach dem Umkristallisieren aus Alkohol schöne Nadeln bildet, die bei 267° schmelzen.

Bei dieser Reaktion ist ein Benzoylrest in die Amidogruppe des Triazols eingetreten und folgendes 1-Phenyl-3-benzoylamido-5-thiotriazol entstanden.



0,1125 g: 0,2503 g CO_2; 0,0571 g H_2O.

Berechnet $C_{15}H_{12}N_4OS$:	Gefunden:
60,81% C.	60,70% C.
4,05% H.	5,67% H.

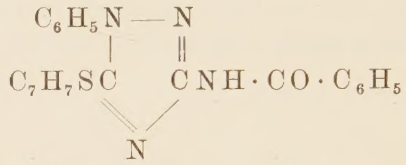
Durch langes Kochen unter Rückflußkühlung mit einem großen Überschuß von Natronlauge läßt sich das 1-Phenyl-3-benzoylamido-5-thiotriazol verseifen. Nach dem Erkalten der Lösung fällt beim Ansäuern das ursprüngliche Triazol vom Schmelzpunkt 234° aus.

1-Phenyl-3-benzoylamido-5-thiobenzyltriazol.

1-Phenyl-3-benzoylamido-5-thiotriazol wurde in wenig Alkohol aufgelöst, mit der theoretisch erforderlichen Menge Benzylchlorid versetzt und unter tropfenweisem Zusatz der aequimolekularen Menge Kalilauge gelinde erhitzt. Ein kleiner Überschuß von Alkali ist nötig, um die Lösung alkalisch zu erhalten. Beim Erkalten fällt ein weißer Stoff aus, der aus wenig Alkohol in weißen glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 161° kristallisiert.

Bei dieser Reaktion ist das Wasserstoffatom der Sulfhydrylgruppe durch den Benzylrest ersetzt worden,

und damit hat der Stoff seine Alkalilöslichkeit, die das vorher beschriebene Benzoylderivat und das 1-Phenyl-3-amido-5-thiotriazol noch besaßen, verloren.



0,1473 g: 0,3709 g CO_2; 0,0651 g H_2O;

Berechnet $C_{22}H_{18}N_4SO$:	Gefunden:
68,40 % C.	68,63 % C.
4,66 % H.	4,94 % H.

In dem 1-Phenyl-3-amido-5-thiotriazol liegt also eine Verbindung vor, die sich nebeneinander benzylieren und benzoylieren läßt, demnach also je eine Sulfhydryl- und eine Amidogruppe voneinander unabhängig enthält.

Später werden Stoffe beschrieben, bei denen sich entweder nur eine Benzylierung oder nur eine Benzoylierung vornehmen läßt.

Bemerkenswert ist noch, daß die Aminogruppe, die in diesem Fall am Kohlenstoff des Triazolringes sitzt, sich ebensogut wie eine Aminogruppe am Benzolkern diazotieren läßt, und daß dabei eine kuppelnde Diazoverbindung entsteht.

Aus Naphtylamin- oder Naphtolsulfosäuren und der Diazoverbindung entstehen Azofarbstoffe, die rasch auf Wolle ziehen. Und zwar gibt das in salzsaurer Lösung diazotierte 1-Phenyl-3-amido-5-thiotriazol mit Oxynaphthalinsulfosäuren blaustichige, mit Aminonaphtalinsulfosäuren gelbstichige Rotfärbungen.

Das 1-Phenyl-3-amido-5-thiotriazol kondensiert sich mit Benzaldehyd nicht. Nach längerem Kochen der Lösung des Triazols in Benzaldehyd kann man daraus

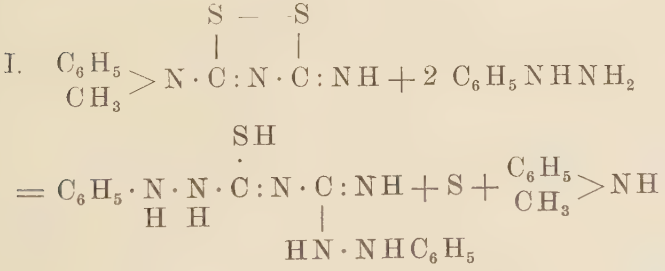
durch Fällen mit Petroläther das unveränderte Triazol zurückgewinnen. Auf diese Erscheinung wird später bei analogen Vorgängen noch zurückgegriffen werden.

Der Stoff vom Schmelzpunkt 178°.

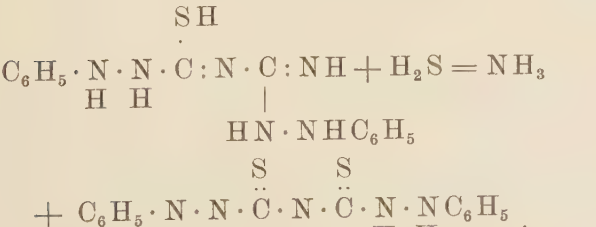
Für die Verbindung vom Schmelzpunkt 178° nimmt Baumhauer die Konstitution eines Dianildithiobiurets an:

Da bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Methylphenylthiuret Schwefelwasserstoff reichlich vorhanden ist, da ferner eine Abspaltung von Ammoniak beobachtet worden ist, so kann die Bildung des Stoffes vom Schmelzpunkt 178° nach folgenden Gleichungen vor sich gegangen sein.

I.



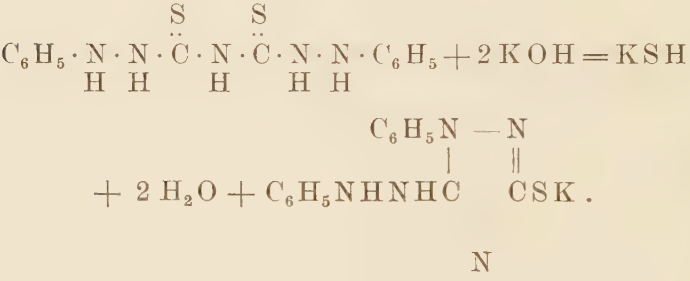
II.



Für die Auffassung dieses Stoffes als Dianildithiobiuret spricht die Tatsache, die Baumhauer beobachtet hat, daß das Dianildithiobiuret große Neigung zeigt, unter Schwefelwasserstoffabspaltung in eine ringförmige Verbindung, nämlich in ein Triazolderivat überzugehen.

Schon durch kalte Kalilauge findet diese Umsetzung statt. Es wird eine geringe Menge elementaren Schwefels abgespalten, und aus der alkalischen Lösung läßt sich durch Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung ein gelbrot gefärbter Stoff vom Schmelzpunkt 177° ausfällen.

Baumhauer nimmt an, daß die Umsetzung in folgender Weise vor sich gegangen ist:



Demnach ist das neue Produkt ein 1-Phenyl-3-thio-5-phenylhydrazidotriazol.

Daß diese Umwandlung des Dianildithiobiurets auch schon mit Soda vor sich geht, zeigt sich bei dem Versuch, einen Benzoylrest in dasselbe einzuführen.

1-Phenyl-3-thio-5-benzoyl-anilamidotriazol.

Versetzt man das Dianildithiobiuret mit Benzoylchlorid und einem reichlichen Überschuß von Sodalösung, so entsteht nach etwa einstündigem kräftigen

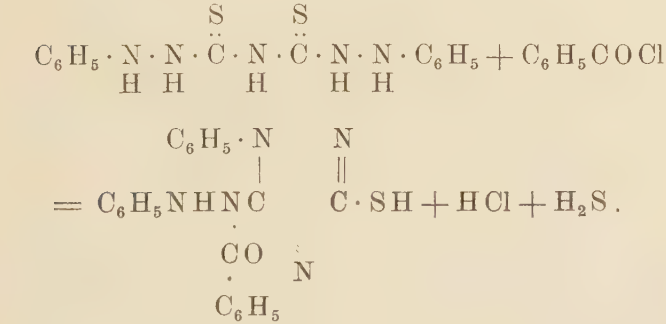
Schütteln ein weißlichgelber Stoff, der nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 218° zeigt.

Man konnte erwarten, daß ein Benzoylderivat des Dianildithiobiurets entstanden sei. Die Analyse zeigt aber, daß bei der Reaktion ein Molekül Schwefelwasserstoff abgespalten ist.

0,1342 g: 0,3193 g CO_2; 0,0724 g H_2O;
0,1226 g: 0,0728 g $BaSO_4$;
0,1251 g: 20,5 ccm (747 mm, 19°).

Berechnet $C_{21}H_{17}N_5SO$:	Gefunden:
65,12% C.	64,89% C.
4,39% H.	6,03% H.
18,10% N.	18,41% N.
8,26% S.	8,16% S.

Dieser Stoff könnte nach folgender Gleichung entstanden sein:



In diesem Falle müßte er das Benzoylderivat des 1-Phenyl-3-thio-5-hydrazidotriazols vom Schmelzpunkt 177° sein.

Diese Anschauung wird durch die beiden folgenden Reaktionen bestätigt.

I. Durch Verseifen dieses Benzoylderivates gewinnt man in der Tat nicht das Ausgangsmaterial zurück, sondern den Stoff vom Schmelzpunkt 177°, den Baumhauer aus dem Dianildithiobiuret mittels Kalilauge gewonnen hat.

Erhitzt man das Benzoylderivat längere Zeit unter Rückflußkühlung mit Alkali, so tritt eine weitgehende Zersetzung der Verbindung ein. Es läßt sich durch Ansäuren ein gelblicher Stoff vom Schmelzpunkt 184° aus der Lösung ausfällen, der nach seinen verschieden ausfallenden Analysen ein Gemisch von Abbauprodukten zu sein scheint.

Erhitzt man aber nur einige Minuten bis zur Lösung der Verbindung in der Kalilauge, so färbt sich diese tiefrot, und beim Ansäuern fällt ein gelbroter Stoff vom Schmelzpunkt 177° aus, dessen Verbrennung seine Identität mit dem 1-Phenyl-3-thio-5-phenylhydrazidotriazol beweist.

0,0946 g: 0,2058 g CO_2; 0,0405 g H_2O.

Berechnet $C_{14}H_{13}N_5S$:	Gefunden:
59,36% C.	59,33% C.
4,59% H.	4,79% H.

II. Daß wir es hier mit einem Benzoylderivat des 1-Phenyl-3-thio-5-phenylhydrazidotriazols zu tun haben, läßt sich durch die Behandlung des letzteren mit Benzoylchlorid und Natronlauge beweisen.

Schüttelt man dieses 1-Phenyl-3-thio-5-phenylhydrazidotriazol mit jenen Reagentien, so entsteht in der Tat auch das oben beschriebene 1-Phenyl-3-thio-5-benzoylanilamidotriazol, ein gelblichweißer Stoff vom Schmelzpunkt 218°.

0,1235 g: 0,2983 g CO_2; 0,0633 g H_2O.

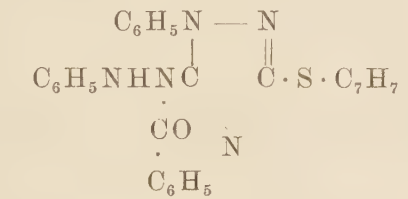
Berechnet $C_{21}H_{17}N_5SO$:	Gefunden:
65,12% C.	65,87% C.
4,4 % H.	5,73% H.

1-Phenyl-3-thiobenzyl-5-benzoyl-anilamidotriazol.

Da in dem 1-Phenyl-3-thio-5-benzoylanilamidotriazol noch eine Sulfhydrylgruppe vorhanden ist, konnte man erwarten, daß das Wasserstoffatom am Schwefel durch einen Benzylrest zu ersetzen sei.

Und wirklich gelang es durch gelindes Erhitzen äquimolekularer Mengen des Benzoylderivates mit Benzylchlorid und Kalilauge in alkoholischer Lösung eine neue Verbindung herzustellen, die aus Alkohol umkristallisiert weißlichgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 171° bildet.

Es ist das 1-Phenyl-3-thiobenzyl-5-benzoyl-anilamidotriazol:



0,1174 g: 0,3076 g CO_2; 0,0549 g H_2O.
0,0844 g: 11,1 ccm N (736 mm, 22°)

Berechnet $C_{28}H_{23}N_5SO$:	Gefunden:
70,56% C.	71,45% C.
4,80% H.	5,25% H.
14,61% N.	14,35% N.

Dieser Stoff entsteht aber nur, wenn man, wie oben beschrieben, nur wenig mehr als die berechnete Menge Alkali verwendet und nicht zu lange erwärmt.

1-Phenyl-3-thiobenzyl-5-hydrazidotriazol.

Kocht man dagegen das 1-Phenyl-3-thio-5-benzoyl-anilamidotriazol längere Zeit mit viel Alkali, so erhält

man nicht mehr die Verbindung vom Schmelzpunkt 171°, sondern einen neuen Stoff.

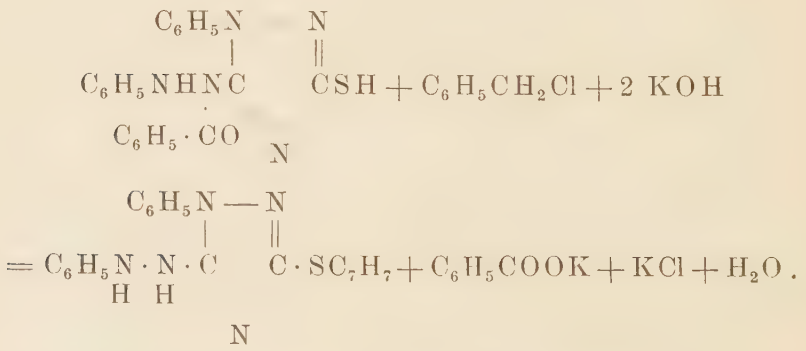
Rote Nadeln vom Schmelzpunkt 118° aus Alkohol.

0,1021 g: 0,2548 g CO_2; 0,0541 g H_2O;
0,1158 g: 19,5 ccm N; (753 mm, 18,5°)
0,0710 g: 0,0454 g $BaSO_4$.

Berechnet $C_{21}H_{19}N_5S$:	Gefunden:
67,56% C.	68,06% C.
5,10% H.	5,93% H.
18,77% N.	19,14% N.
8,58% S.	8,78% S.

Die Analyse zeigt, daß nach dem Eintreten der Benzylgruppe eine zweite Reaktion, die Abspaltung des Benzoylrestes, eingetreten ist.

Die neue Verbindung muß daher als 1-Phenyl-3-thiobenzyl-5-phenylhydrazidotriazol bezeichnet werden.



Es ist nicht gelungen, dieses 1-Phenyl-3-thiobenzyl-5-phenylhydrazidotriazol auf direktem Wege durch Einwirkung von Benzylchlorid und Alkali auf 1-Phenyl-

3-thio-5-phenylhydrazidotriazol zu gewinnen. Es entstand vielmehr stets ein rotes Öl, das auf keine Weise erstarren wollte.

1-Phenyl-3-thio-5-acetyl-anilamidotriazol.

Da es gelungen ist, ein Wasserstoffatom am Stickstoff der Hydrazidogruppe im obigen Triazol durch den Benzoylrest zu ersetzen, kann man annehmen, daß auch andere Säurereste z. B. der der Essigsäure in das Molekül eingeführt werden können.

Nun hat Baumhauer bereits Essigsäureanhydrid auf das Dianildithiobiuret einwirken lassen und dabei einen Stoff vom Schmelzpunkt 218° bekommen.

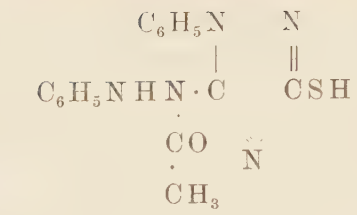
Infolge eines Analysenfehlers steht er vor der Schwierigkeit, eine Erklärung zu finden, zumal da er beobachtet, daß sein neuer Stoff beim Kochen mit Alkali in 1-Phenyl-3-thio-5-phenylhydrazidotriazol vom Schmelzpunkt 177° übergeht.

Baumhauer versucht diese Schwierigkeit dadurch zu überwinden, daß er den neuen Stoff vom Schmelzpunkt 218° für ein Reduktionsprodukt des 1-Phenyl-3-thio-5-phenylhydrazidotriazols erklärt, welches bei der Behandlung mit Alkali wieder oxydiert wird.

Diese kaum haltbare Erklärung ist aber überflüssig; denn die Verbindung vom Schmelzpunkt 218° ist ein Analogon zum oben beschriebenen Benzoylderivat, nämlich das Acetylderivat des 1-Phenyl-3-thio-5-phenylhydrazidotriazols.

Die Zurückgewinnung des Stoffes vom Schmelzpunkt 177° durch Kochen mit Alkali ist nichts anderes als eine Verseifung des Acetylderivates analog der Verseifung des Benzoylderivates, bei der derselbe Stoff wieder gewonnen wird.

In der Tat läßt sich durch Analysen beweisen, daß 1-Phenyl-3-thio-5-acetyl-anilamidotriazol vorliegt.



0,1230 g: 0,0918 g $BaSO_4$.
0,1111 g: 21,2 ccm N (755 mm, 18°).

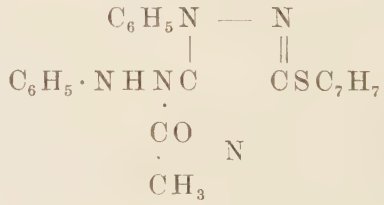
Berechnet $C_{16}H_{15}N_5SO$:	Baumhauers Daten:	Gefunden:
59,08% C.	59,07% C.	
4,61% H.	4,63% H.	
21,54% N.	24,93% N.	21,8 % N.
9,85% S.	11,21% S.	10,25% S.

Man ersieht hieraus, daß die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen Baumhauers mit den Daten des Acetylderivates sehr gut übereinstimmen.

1-Phenyl-3-thiobenzyl-5-acetyl-anilamidotriazol.

Unterstützen läßt sich diese Auffassung noch durch die Beobachtung, daß dieses Acetylderivat in analoger Weise wie das Benzoylderivat bei der Einwirkung von Benzylchlorid eine Benzylgruppe aufnimmt.

Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung der Verbindung mit Benzylchlorid und Kalilauge in der schon mehrmals erwähnten Weise entsteht ein Stoff, der nach dem Umkristallisieren aus Alkohol gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 102° darstellt.



0,1308 g: 19,5 ccm N (755 mm, 15°).

Berechnet $C_{23}H_{21}N_5SO$:	Gefunden:
16,87% N.	17,25% N.

Aus alledem ergibt sich, daß sich das 1-Phenyl-3-thio-5-phenylhydrazidotriazol beim Acetylieren ebenso wie beim Benzoylieren verhält.

Einwirkung von Benzaldehyd auf Dianildithiobiuret und 1-Phenyl-3-thio-5-phenylhydrazidotriazol.

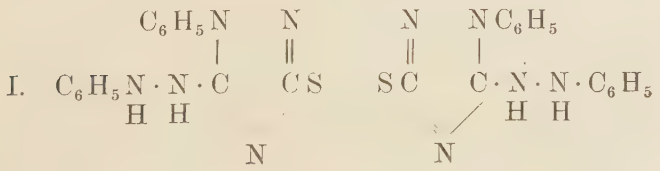
Beide Verbindungen lösen sich in Benzaldehyd auf, lassen sich aber selbst nach längerem Kochen durch Fällen mit Petroläther unverändert daraus zurückgewinnen.

Demnach kondensieren sich beide Stoffe nicht mit Benzaldehyd, ein Ergebnis, auf das später zurückgegriffen wird.

1-Phenyl-3-thio-5-phenylazotriazol.

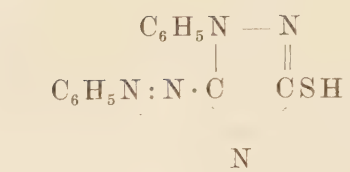
Baumhauer hat gezeigt, daß das 1-Phenyl-3-thio-5-phenylhydrazidotriazol durch Kochen mit Schwefel und Kalilauge oder Erhitzen mit einer alkoholischen Jodlösung in ein Oxydationsprodukt, einen intensiv rotbraun gefärbten Stoff vom Schmelzpunkt 218°, übergeht.

Die Oxydation kann entweder zu einem Disulfid geführt haben:



oder zu einem Azoderivat:

II.



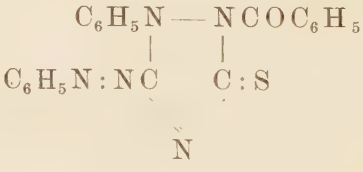
Da der Stoff stark rot gefärbt und in Alkali unverändert löslich ist, hält Baumhauer die Formel II der Azoverbindung für die wahrscheinlichere.

Die im folgenden beschriebenen Versuche mit Benzoylchlorid und Benzylchlorid liefern nun den endgültigen Beweis für die Formel II und gegen die Formel I.

1-Phenyl-2-benzoyl-3-thio-5-phenylazotriazol.

Da das 1-Phenyl-3-thio-5-phenylazotriazol klar in Natronlauge löslich ist, führt man die Benzoylierung am besten in einer solchen, notfalls filtrierten Lösung, also nicht in sodaalkalischer Lösung aus. Man ist dann sicher, daß dem Benzoylderivat kein unverändertes Ausgangsmaterial beigemengt ist.

Man erhält so das 1-Phenyl-2-benzoyl-3-thio-5-phenylazotriazol, rote Nadeln vom Schmelzpunkt 167°, die sich aus Alkohol umkristallisieren lassen.



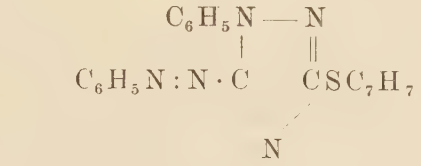
0,1018 g: 16,8 ccm N (740 mm, 21°).
0,1179 g: 0,0697 g $BaSO_4$.

Berechnet $C_{21}H_{15}N_5SO$:	Gefunden:
18,18% N.	18,19% N.
8,31% S.	8,12% S.

1-Phenyl-3-thiobenzyl-5-phenylazotriazol.

Behandelt man das 1-Phenyl-3-thio-5-phenylazotriazol mit Benzylchlorid und Kalilauge in alkoholischer Lösung, so entsteht ein öliges Produkt, das nach einiger Zeit fest wird und sich aus Alkohol umkristallisieren läßt.

Glänzende rotgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 116°.



0,1279 g: 21,1 ccm N (750 mm, 14°).

Berechnet $C_{21}H_{17}N_5S$:	Gefunden:
18,87 % N.	19,06 % N.

Die Tatsache, daß sich das 1-Phenyl-3-thio-5-phenylazotriazol benzoylieren läßt, beweist das Vorhandensein einer Amido- oder einer Imidogruppe. Die Möglichkeit dagegen, denselben Stoff zu benzylieren, ist der Beweis für das Vorhandensein einer Sulfhydrylgruppe. Es erübrigt nur noch festzustellen, ob diese beiden Gruppen nebeneinander bestehen.

Das ist nun nicht der Fall.

Denn wenn man das 1-Phenyl-3-thiobenzyl-5-phenylazotriazol vom Schmelzpunkt 116° mit Benzoylchlorid und Natronlauge schüttelt, so erhält man das Ausgangsmaterial vom Schmelzpunkt 116° zurück.

Der Stoff läßt sich also nicht mehr benzoylieren.

Kocht man dagegen das 1-Phenyl-3-thio-5-benzoylphenylazotriazol in alkoholischer Lösung mit Benzylchlorid und Natronlauge, so tritt allerdings eine Veränderung ein.

Aber man erhält lediglich das oben erwähnte 1-Phenyl-3-thiobenzyl-5-phenylazotriazol.

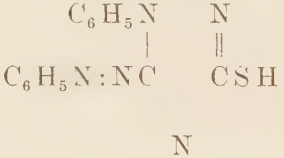
Rotglänzende Kristalle vom Schmelzpunkt 116°.

0,1130 g: 0,0722 g $BaSO_4$.
0,1060 g: 17,5 ccm N (745 mm, 18°).

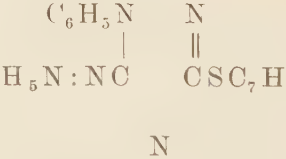
Berechnet $C_{21}H_{17}N_5S$;	Gefunden:
18,87% N.	18,6 % N.
8,62% S.	8,77% S.

Alle diese Beobachtungen stehen mit der oben gegebenen Formel II des Azotriazols von Baumhauer in bestem Einklange, wenn man bedenkt, daß dieser Stoff einer Tautomerie fähig sein muß.

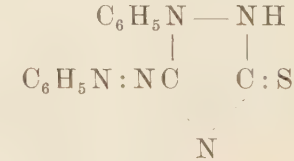
In der Form:



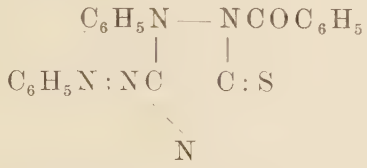
enthält der Stoff eine Sulfhydrylgruppe und kann in dieser Form in das Thiobenzylderivat übergeführt werden.



In der tautomeren Form:

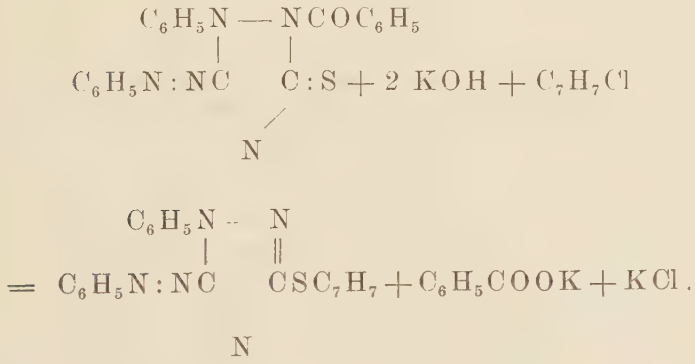


enthält der Stoff eine Iminogruppe und kann in dieser Form in ein Benzoylderivat übergeführt werden.



Weder das Benzoylderivat noch das Benzylderivat enthalten noch ein verfügbares Wasserstoffatom.

Daher ist es auch unmöglich, das Benzylderivat zu benzoylieren. Darum läßt sich ferner auch das Benzoylderivat nicht mehr benzylieren. Die oben beschriebenen Veränderungen, denen das Benzoylderivat beim Kochen mit Benzylchlorid und Natronlauge unterliegt, kommen derart zustande, daß der Benzoylrest zuerst abgesprengt wird und dann der Benzylrest eintritt.



0,0755 g: 16,9 ccm N (740 mm, 21°).

Berechnet $C_{14}H_{11}N_5S$:	für ein Acetylderivat:	Gefunden:
24,90% N.	21,6% N.	24,74% N.

Einwirkung von starker Salzsäure auf Dianildithiobiuret.

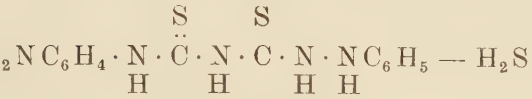
Nach den Untersuchungen von Baumhauer ist das Dianildithiobiuret kochender starker Salzsäure gegenüber nicht beständig, sondern verwandelt sich in zwei verschiedene Produkte, von denen eines in Salzsäure löslich das andere unlöslich ist.

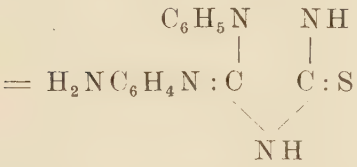
Der in Salzsäure unlösliche Teil ist, wie Baumhauer gezeigt hat, identisch mit dem oben beschriebenen Oxydationsprodukt, dem 1-Phenyl-3-thio-5-phenylazotriazol.

Der in Salzsäure lösliche Stoff ist eine Base und läßt sich aus der sauren Lösung durch Alkali fällen. Die Base ist isomer mit dem 1-Phenyl-3-thio-5-phenylhydrazidotriazol, also ebenso wie das letztere aus dem Dianildithiobiuret unter Verlust von Schwefelwasserstoff entstanden. Sie ist in Alkohol und Wasser löslich und bildet nach dem Umkristallisieren weiße Nadeln. Schmelzpunkt 181°.

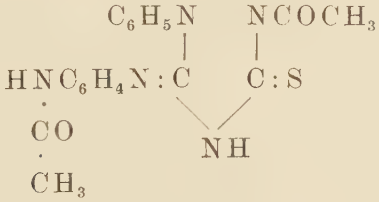
Baumhauer ist nun auf Grund seiner Analysen des Umwandlungsproduktes, sowie auf Grund der erhaltenen Derivate zu der Ansicht gekommen, daß durch die Einwirkung der Salzsäure zwei Reaktionen im Dianildithiobiuret vor sich gegangen sind.

Zuerst soll eine Umlagerung stattgefunden haben, und dann soll ein Molekül Schwefelwasserstoff abgespalten worden sein.



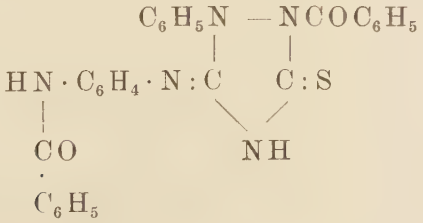


Baumhauer hat festgestellt, daß diese Base durch Kochen mit Essigsäureanhydrid ein Diacetylderivat liefert, welches er folgendermaßen formuliert.



Dibenzoylderivat.

Diesem Vorgang analog müßte durch Einwirkung von Benzoylchlorid nun auch ein Dibenzoylderivat entstehen.



Schüttelt man das Umwandlungsprodukt mit Benzoylchlorid und Kalilauge einige Zeit, so entsteht ein weißer Stoff, der in Alkohol sehr schwer, in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln fast garnicht löslich ist. Die geeignetste Methode, einen reinen Stoff zu gewinnen, ist die, ihn in Nitrobenzol aufzulösen und mit Alkohol daraus auszufällen.

Er bildet weiße Nadeln, die bei 216° schmelzen.

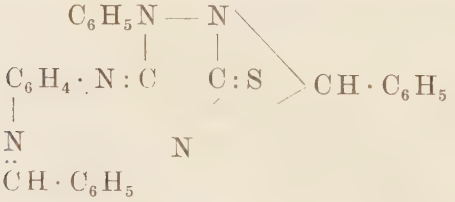
0,1119 g: 14,2 ccm N (742 mm, 16°).

Berechnet $C_{21}H_{17}N_5SO$: Monobenzoyl-	Berechnet $C_{28}H_{21}N_5SO_2$: Dibenzoylderivat	Gefunden:
18,08% N.	14,26% N.	14,23% N.

Es sind also zwei Benzoylgruppen in das Molekül eingetreten.

Monoformalderivat.

Baumhauer ist es ferner gelungen, durch Kochen einer alkoholischen Lösung der Base mit Benzaldehyd unter Rückflußkühlung, ein Produkt zu erhalten, das zwei Benzalgruppen aufgenommen hat. Diesem Stoff gibt Baumhauer die folgende etwas gezwungene Formel:



Da sich die Base mit Benzaldehyd kondensiert hat, stand zu erwarten, daß ein analoger Versuch mit Formaldehyd entsprechende Resultate liefern würde.

Beim Kochen dieser Verbindung mit einer 40%igen

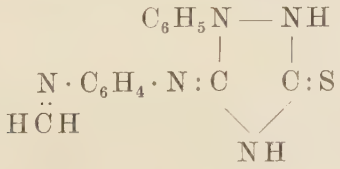
Formaldehydlösung scheidet sich sehr rasch ein weißes Produkt ab. Sein Schmelzpunkt liegt über 360°. Es ist in Wasser, Alkohol und anderen Lösungsmitteln unlöslich. Es gelang aber, den Stoff in konzentrierter Salzsäure aufzulösen, aus der er bei Verdünnung mit Wasser wieder ausfällt. Zur Reinigung wurde er also in konzentrierter Salzsäure gelöst, mit verdünnter Sodalösung ausgefällt und nach dem Auswaschen mehrere Male mit heißem Wasser ausgekocht, um eventuell entstandene Formaldehydkondensationsprodukte daraus zu entfernen. Um ihn von zurückgebliebenem Ausgangsmaterial, das in Alkohol sehr leicht löslich ist, zu befreien, wurde das Produkt noch einige Male mit Alkohol ausgekocht und schließlich mit Äther gewaschen.

0,1033 g: 0,2304 g CO_2; 0,0588 g H_2O;
0,1091 g: 23,4 ccm N; (750 mm, 28°);
0,1066 g: 0,0832 g $BaSO_4$.

Berechnet $C_{16}H_{13}N_5S$: Diformalderivat	Berechnet $C_{15}H_{13}N_5S$: Monoformalderivat	Gefunden:
62,54% C.	61,01% C.	60,83% C.
4,23% H.	4,40% H.	6,37% H.
22,80% N.	23,72% N.	23,20% N.
10,42% S.	10,84% S.	10,72% S.

Aus den Analysen geht hervor, daß nur ein Formaldehydrest von der Verbindung aufgenommen ist.

Im Sinne der Formeln Baumhauers ist das Monoformalderivat folgendermaßen zu formulieren:

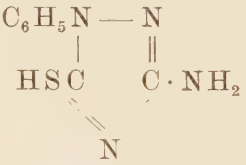


Es ist auffällig, daß wohl zwei Benzalgruppen, aber nur eine Formalgruppe in die Verbindung eingetreten sind. Aber das Monoformalderivat ist außergewöhnlich schwerlöslich und scheinbar gleich aus der Lösung ausgefallen, so daß ein zweites Aldehydmolekül nicht mehr auf den Stoff hat einwirken können.

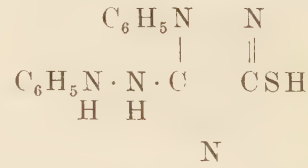
Mit Aceton reagiert die Base auch beim Kochen unter Rückflußkühlung nicht. Aus der Acetonlösung ließ sich der Stoff durch Ausfällen mit Wasser unverändert zurückgewinnen.

Wenn auch alle hier beschriebenen Reaktionen analog den von Baumhauer angegebenen verlaufen und mit der Formel von Baumhauer einigermaßen erklärt werden können, so können doch Zweifel an der Richtigkeit dieser Formel nicht ganz unterdrückt werden.

Vor allem ist es auffällig, daß man hier eine Diacetylverbindung und eine Dibenzoylverbindung unter gleichen Bedingungen erhält, unter denen das 1-Phenyl-3-amido-5-thiotriazol (Schmelzpunkt 234°)



und das 1-Phenyl-3-thio-5-phenylhydrazidotriazol (Schmelzpunkt 177°)



nur Monoacidylderivate liefern.

Ebenso auffällig ist es, daß dieser Stoff ein Dibenzalderivat und ein Monoformalderivat zu bilden im-

stande ist, während die erwähnten Triazolderivate, wie oben gezeigt wurde, mit Benzaldehyd überhaupt nicht reagieren.

Schließlich braucht das 1-Phenyl-3-amido-5-thiotriazol zur Diazotierung nur ein Molekül Natriumnitrit, die durch Umlagerung mit Salzsäure entstandene Base dagegen zwei.

Tetrazotierung der Base.

Versetzt man die salzsaure Lösung der Base in der Kälte mit Natriumnitrit, so verursacht schon der erste Tropfen das Ausfallen einer gelben Verbindung.

Ein quantitativer Versuch zeigt, daß gerade zwei Moleküle Natriumnitrit auf ein Molekül der betreffenden Verbindung bis zur Beendigung der Diazotierung notwendig sind.

Erwärmt man das Reaktionsgemisch alsdann auf dem Wasserbade, so tritt eine lebhafte Stickstoffentwicklung ein, und schließlich setzt sich ein gelber Stoff aus der klaren Lösung ab.

Es gelang aber nicht, diesen umzukristallisieren, da er in allen Lösungsmitteln fast unlöslich ist. Auch zeigt er keinen Schmelzpunkt sondern verkohlt beim Erhitzen.

Die Analysen geben so verschiedene Resultate, daß die Vermutung nahe liegt, daß ein Gemisch von verschiedenen Stoffen vorliegt.

Durch Natriumalkoholat läßt sich die Verbindung tatsächlich in zwei Produkte spalten, von denen das eine unlöslich bleibt, das andere aus der Lösung mit Salzsäure wieder auszufällen ist. Jedoch war die Ausbeute an letzterem so gering, daß keine weitere Untersuchung möglich war.

Bei der Kuppelung des löslichen Diazoproduktes mit Oxy- und Amino-naphtalinsulfosäuren entstehen gelbrote bis dunkelblaurote Farbstoffe.

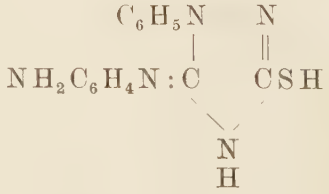
Vielleicht ließe sich auch der Verbrauch von zwei Molekülen Nitrit noch allenfalls mit der Formel von Baumhauer in Einklang bringen. Die folgende Beobachtung steht aber in schroffem Widerspruch mit dieser Formel.

Die basische Verbindung wurde mit äquimolekularen Mengen von Benzylchlorid und Kalilauge in ziemlich konzentrierter alkoholischer Lösung einige Zeit gelinde erhitzt. Es fällt ein weißer Stoff aus, der sich aber mit dem Ausgangsmaterial $C_{14}H_{13}N_5S$ durch seinen Schmelzpunkt (181°), sein Aussehen und seine Zusammensetzung identifizieren läßt.

0,1032 g: 22,5 ccm N (747 mm, 22,2°).

Berechnet		Gefunden:
$C_{21}H_{19}N_5S$:	$C_{14}H_{13}N_5S$:	
Benzylderivat	Base	
18,77% N.	24,74% N.	24,15% N.

Es gelingt also nicht, in das Molekül eine Benzylgruppe einzuführen, demnach kann also keine Sulfhydrylgruppe mehr in der Verbindung vorhanden sein, obwohl eine solche in der tautomeren Form der Baumhauerschen Formel



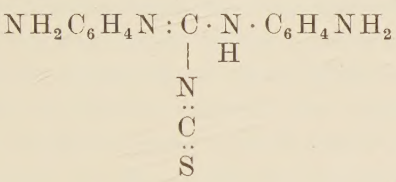
nachweisbar sein müßte.

Es fällt in die Augen, daß alle Reaktionen, die mit der Base unternommen werden, doppelt im Molekül vor sich gehen.

So treten zwei Benzoylreste, zwei Acetylreste und zwei Benzalgruppen gleichzeitig in das Molekül der Base ein. Beim Diazotieren werden zwei Moleküle Natriumnitrit gebraucht.

Diese Duplizität der Fälle legt den Gedanken nahe, daß eine symmetrische Formel dem Umwandlungsprodukt zu Grunde liegt.

Dieser Bedingung und den Analysenwerten würde z. B. das Senföl



entsprechen.

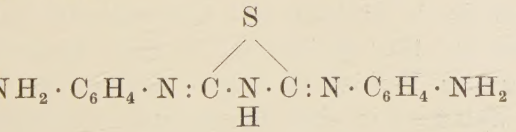
Senföle reagieren aber mit Anilin unter Bildung von Thioharnstoffen.

Dementsprechend wurde das Umlagerungsprodukt mit Anilin einige Zeit lang gekocht; zum Teil löste es sich darin auf, aber nachdem man durch Wasserdampfdestillation das Anilin entfernt hatte, gewann man den unveränderten Stoff wieder.

Es kann also kein Senfölderivat vorliegen.

Die Umlagerung des Dianildithiobiurets mit Salzsäure könnte aber auch noch zu einer anderen symmetrischen Substanz führen.

Es wäre nämlich möglich, daß sich ein Derivat gebildet hat, welches den Rest des p-Phenylendiamins zweimal enthält.



Für diese Formel sprechen alle Erscheinungen, die oben erwähnt sind.

Mit ihr ließe sich die Einführung zweier Benzoyl-, zweier Acetyl-, zweier Benzalgruppen und die Tetrazotierung ohne Schwierigkeit erklären.

Ebenfalls wäre verständlich, daß diese Verbindung nicht mehr alkalilöslich ist und wegen des Abhandenseins einer Sulfhydrylgruppe sich kein Benzylrest mehr einführen läßt.

Gegen die Annahme obiger Konstitution sprechen zwei Reaktionen.

Mit Bleioxydnatron gibt die Base auch beim Kochen keinen Schwefel ab, was bei einem Stoff mit dem obigen viergliedrigen Ring wohl zu erwarten wäre. Ebenso bleibt die Base beim Kochen mit Zinn und Salzsäure unverändert, während man doch annehmen sollte, daß der viergliedrige Ring durch Reduktion gesprengt würde.

Einen endgültigen Beweis für diese Formel beizubringen wäre vielleicht möglich, wenn es gelänge, das Molekül so zu sprengen, daß daraus zwei Moleküle Phenylendiamin abgespalten würden.

Darum wurden folgende Versuche angestellt.

Das zu untersuchende Produkt wurde in konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Es läßt sich aber nach Verdünnung mittels Alkalifällung unverändert zurückgewinnen. Ebenso verläuft der Versuch mit 50%iger Schwefelsäure.

Auch durch Kochen der Lösung in Eisessig unter Einleiten von Salzsäure wurde die Base nicht angegriffen. Versetzt man nach dem Erkalten die Eisessiglösung mit Alkali, so fällt der ursprüngliche Stoff wieder aus.

Erst durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Rohre auf 160° gelingt es, die Base umzuwandeln.

1 g der Verbindung wurde mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure in einer Bombe etwa 2 Stunden lang

auf 160° erhitzt. Von einigen teerigen Ausscheidungen wurde dann abfiltriert, verdünnt und mit Alkali gefällt.

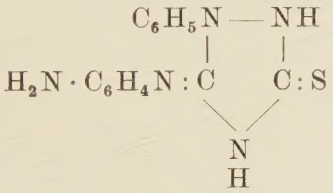
Da der entstandene Stoff unbeständig war und sich im Lichte färbte, wurde Benzoylchlorid hinzugesetzt und einige Zeit geschüttelt. Es bildet sich ein grauweißes Gemenge von Benzoylderivaten, von denen ein Teil in Alkohol und Äther nicht löslich ist, der andere sich sehr leicht löst, sich aber daraus ölig abscheidet.

Durch Ausfällen mit Wasser oder Petroläther aus der alkoholischen Lösung gelang es einen festen weißen Stoff zu bekommen, der bei 120° schmilzt.

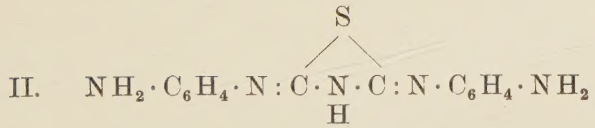
Die Ausbeute war aber so gering, daß das Produkt nicht weiter charakterisierbar war; außerdem sind alle auf diese Weise isolierten Stoffe schwefelhaltig.

So ist durch die Spaltung mit Salzsäure im Rohr kein Beweis für oder wider eine der oben angeführten Formeln beigebracht worden. Und die Frage ist immer noch offen, ob der Base vom Schmelzpunkt 181° die Formel I. von Baumhauer oder die Formel II. zukommt.

I.



II.



Vorstehende Untersuchungen wurden im chemischen Universitäts-Laboratorium (naturw.-math. Abteilung) zu Freiburg i. Br. ausgeführt.

Herrn Professor Dr. Fromm, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke und der mich jederzeit freundlichst mit Rat und Hilfe unterstützte, spreche ich auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank aus. Zugleich sei es mir gestattet, Herrn Professor Dr. Gattermann für die gütige Förderung meiner Arbeit und das mir stets bewiesene Wohlwollen bestens zu danken.